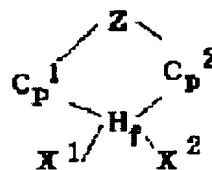
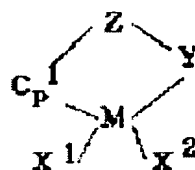


## REPARATION OF COPOLYMER RUBBER

Patent number: JP9151205  
 Publication date: 1997-06-10  
 Inventor: YAMAMOTO KEISAKU; WAKATSUKI CHIKU; HOZUMI  
 HIDETAKE; FURUSAWA ATSUKO  
 Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD  
 Classification:  
 - international: C08F4/642; C08F210/02; C08F210/18  
 - european:  
 Application number: JP19950254856 19951002  
 Priority number(s):

## Abstract of JP9151205

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymer rubber and an ethylene/ $\alpha$ -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber both having desirable properties by using a catalyst comprising a specific transition metal complex, a borate compd. and an organoaluminum compd.  
**SOLUTION:** A catalyst comprising the following components (A) to (C) is used. The component (A) is a transition metal complex of the formula 1 or 2 (wherein M is a transition metal of the Group IVB in the periodic table; CP<1> and CP<2> are each a cyclopentadienyl group  $\pi$ -bonded to M or Hf, or its deriv. group; X<1> and X<2> are each an anionic ligand or a neutral Lewis base ligand; Y is a ligand having a nitrogen atom, a phosphorus atom, an oxygen atom or a sulfur atom; and Z is an oxygen atom, a sulfur atom, a boron atom, or an atom of the Group IVA in the periodic table, provided that Y and Z may be combined to form a condensed ring). The component (B) is a borate compd. The component (C) is methylaluminoxane, or an organoaluminum compd. contg. an alkyl group having at least one branch.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151205

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G		C 0 8 F 4/642	M F G
210/02	M J G		210/02	M J G
210/18	M J P		210/18	M J P

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-254856

(22) 出願日 平成7年(1995)10月2日

(31) 優先権主張番号 特願平6-238837

(32) 優先日 平6(1994)10月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-245816

(32) 優先日 平7(1995)9月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 山本 圭作

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 若槻 築

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 穂積 英威

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

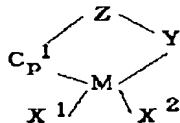
(54) 【発明の名称】 共重合体ゴムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

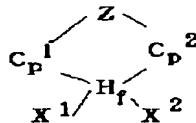
【課題】 高い分子量を有し、望ましい特性を有する E P M、E P D M 共重合体ゴムの温和な条件下での製造方法を提供する。

【解決手段】 下記 (A) 成分～(C) 成分を含有する触媒系の存在下、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法。

(A) 成分：化学式 (1) 又は (2) で表される遷移金属錯体



(1)



(2)

(ここで、Mは周期律表第I V B族の遷移金属を表し、C p<sup>1</sup> およびC p<sup>2</sup> はMまたはH f と $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を

有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第I V A族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

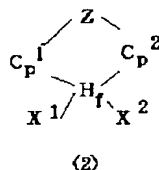
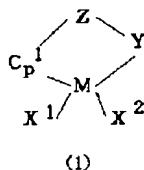
(B) 成分：ポレート化合物

(C) 成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法。

(A)成分：化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第ⅠVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> およびCp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第ⅠVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

(B)成分：ボレート化合物

(C)成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物

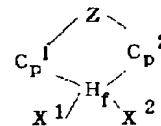
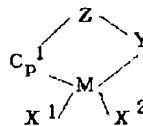
【請求項2】 (A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであり、

(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであり、

(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン、又はトリイソブチルアルミニウムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンを重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5～40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法。

(A)成分：化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第ⅠVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> およびCp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第ⅠVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。)

(B)成分：ボレート化合物

(C)成分：メチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物

【請求項4】 (A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであり、

(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであり、

(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン、又はトリイソブチルアルミニウムである請求項3記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法に関するものである。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムは、それぞれEPMまたはEPDMとして知られるゴム材料であり、各種樹脂の改質材、電線被膜材、防水シート材、ベルトや各種ホース、さらには自動車部品材料として広範に用いられているものである。さらに必要な場合例えばイオウ、過酸化物等により加硫してゴム特性を増し使用される。

## 【0002】

【従来の技術】従来のこれらのゴムの製造方法としては、一般的には、バナジウム系の触媒をもちいてなされてきた。更にいくつかのオレフィン重合用触媒系が知られている。例えば、特開昭58-19309号公報には、遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンを触媒として用いるオレフィン類の製造方法が開示されている。該触媒は、高活性で共重合性には優れているもの

の、高価なアルミノキサンを大量に必要とするという問題があった。

【0003】また、特開平5-262823号公報、特開平5-43618号公報に、遷移金属錯体と硼素錯体と少量のアルミニウム化合物を触媒として用いるオレフィン類の重合方法が開示されている。この方法では、しかし、 $\alpha$ -オレフィン含量が高く、しかも密度が低く、二元または三元の高分子量の共重合体ゴムを製造するという目的には十分ではないという問題があった。

【0004】さらに、EP-A 0、612、768には、遷移金属錯体と硼素錯体とアルミニウム化合物を触媒として用い、エチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合する方法が開示されているが、この方法では、高分子ポリマーを得るには高温の反応条件を必要とするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、これらのEPM、およびEPDMゴムをより効率的に、より安く、さらによりよい特性を有するものを製造するための製造方法の開発が望まれている。例えば、触媒活性がより高い触媒系の開発は、製造時間を下げ、従ってより効率的なコスト的に有利な製造方法を提供することになる。さらにこの場合、使用する触媒の量は減少するため、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスを省略可能とし、製品のコスト、さらには品質上極めて有利なものとなる。

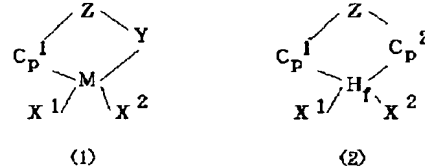
【0006】従って、本発明者らは、望ましい特性を有する共重合体ゴムの新規な製造方法について鋭意検討を重ねた結果、下記に記載する触媒系を使用することにより、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン、又はエチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンを下記(A)～(C)成分を含有する触媒系の存在下に共重合することにより、高い分子量を有し、望ましい特性を有するEPM、EPDM共重合体ゴムの温和な条件下での製造方法を見出し本発明を完成させるに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法、および、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、及び非共役ジエンを重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価0.5～40等の諸特性を有する三元共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法を提供するものである。

【0008】より具体的には、本発明は、下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の存在下、エチレン及

び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30～90重量%、密度(d)が0.840～0.900 g/cm<sup>3</sup>である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法に係るものであり、(A)成分は、化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第IVB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> およびCp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第IVA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい)であり、(B)成分としては、ボレート化合物であり、(C)成分としてはメチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物である。

【0009】さらに、本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、特に(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであることを特徴とするものである。また、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とするものである。また、(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン又はトリイソブチルアルミニウムであることが特に好ましい。

【0010】また本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、(A)成分/(B)成分の使用量比(モル比)が1/(0.01～100)であることを特徴とするものである。さらに、(A)成分/(C)成分の使用量比(モル比)が1/(1～1000)であることを特徴とするものである。

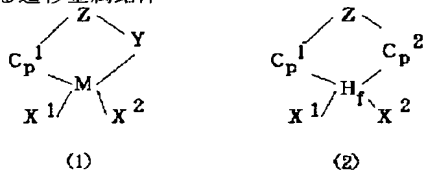
【0011】また、この重合方法において、重合温度を-20℃以上120℃未満で実施する共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0012】また、本発明はさらに、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン又は1-ブテンであることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0013】更にEPDMの三元共重合体ゴムの製造方法は、下記(A)成分～(C)成分を含有する触媒系の

存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0014】(A)成分は、化学式(1)又は(2)で表される遷移金属錯体



(ここで、Mは周期律表第ⅤB族の遷移金属を表し、Cp<sup>1</sup> およびCp<sup>2</sup> はMまたはHfと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基又はその誘導基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第ⅤA族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい)であり、(B)成分としては、ボレート化合物であり、(C)成分としてはメチルアルミノキサン又は少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物である。

【0015】さらに、本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、特に(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、又はエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドであることを特徴とするものである。また、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とするものである。また、(C)成分の有機アルミニウム化合物がメチルアルミノキサン又はトリイソブチルアルミニウムであることが特に好ましい。

【0016】また本発明に係る共重合体ゴムの製造方法は、(A)成分/(B)成分の使用量比(モル比)が1/(0.01-100)であることを特徴とするものである。さらに、(A)成分/(C)成分の使用量比(モル比)が1/(1-1000)であることを特徴とするものである。

【0017】また、この重合方法において、重合温度を-20℃以上120℃未満で実施する共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0018】また、本発明はさらに、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレン又は1-ブテンであることを特徴とする共重合体ゴムの製造方法に係るものである。

【0019】更に三元共重合体ゴムの製造方法として、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とする。エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体ゴムの製造方法に係るものであって触媒成分として

(A)成分が(第3級ブチルアミド)ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C)成分がトリイソブチルアルミニウムを使用し、重合は温度20-80℃、圧力1-300 atmが最も効果的である。

【0020】更に三元共重合体ゴムの製造方法として、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840-0.900 g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40である共重合体を得ることを特徴とするエチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体ゴムの製造方法に係るものであって触媒成分として

(A)成分がエチレンビスインデニルハフニウムジクロリド、(B)成分がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C)成分がトリイソブチルアルミニウムを使用し、重合は温度20-80℃、圧力1-300 atmが最も効果的である。

#### 【0021】

#### 【発明の実施の形態】

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。

(原料、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン) 本発明においては、使用可能な $\alpha$ -オレフィンは特に制限されないが、特に炭素数3から10程度の鎖状のものが好適に使用可能である。例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチルー1-ブテン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどを挙げることができる。さらにこれらの $\alpha$ -オレフィンは一種類単体でも、またはこれらの複数の混合物も用いることも可能である。これら $\alpha$ -オレフィンの選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましいとする等である。

【0023】さらに、上記の種々の $\alpha$ -オレフィンをを用いる場合、一般的に、本発明に係る重合方法は実質的な条件の変更は必要なく、触媒各成分の量比、反応温度、反応圧力等を最適化することにより、望ましい特性を有する共重合体ゴムの得ることが可能であり、上記の反応条件のわずかな調整は、当業者の知識を用いて容易に実施可能なものである。例えば、各触媒成分の量比を本発明で開示される範囲で変化させ、望ましい特性を有する共重合体を得る重合条件を見出し得る。

【0024】本発明において使用可能な非共役ジエンもまた、特に制限はない。環状、または鎖状の種々のジエン化合物が好適に使用可能である。環状非共役ジエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、2-メチルー2, 5-ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン等であり、鎖状非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、6-メチルー1, 5-ヘプタジエン等である。

【0025】本発明に係る望ましい特性を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体の製造において、これら非共役ジエンの選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。選択の一例としては、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましいものとする等である。

【0026】さらに、上記の種々の非共役ジエンを用いる場合、一般的に、本発明に係る重合方法は本明細書に開示される条件と実質的な変更は必要なく、例えば触媒の選択、各触媒各成分の量比、反応温度、反応圧力等を最適化することにより、望ましい特性を有する共重合体ゴムを得ることが可能であり、上記の反応条件のわずかな調整は、当業者の知識を用いて容易に実施可能なものである。例えば、各触媒成分の量比を本発明で開示される範囲で変化させ、望ましい特性を有する共重合体を得る重合条件を見出し得る。

【0027】(触媒系) 本発明に係る、好ましい特性を有する共重合体の製造法に使用可能な触媒系の構成としては、触媒成分(A)、助触媒成分(B)、(C)を必須のものとする。

【0028】本発明で好ましく使用可能な(A)成分としては、前記化学式(1)または(2)で表される一群の遷移金属錯体である。ここで式中、Mは周期律表第I V B族の遷移金属を表し、C p<sup>1</sup> およびC p<sup>2</sup> はMまたはH fと $\pi$ 結合し得るシクロペンタジエニル基又はその誘導体基を表し、X<sup>1</sup> 及びX<sup>2</sup> はアニオン性配位子又は中性ルイス塩配位子を表し、Yは窒素原子、リン原子、酸素原子又は硫黄原子を有する配位子を表し、Zは酸素原子、硫黄原子、硼素原子又は周期律表第I V A族の原子を表す。ただし、YとZは合一して縮合環を形成してもよい。

【0029】本発明において好適に使用可能な化学式

(1) 具体例としては、(第3級ブチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メ

チルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド) ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド) ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド) ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、及び(フェニルホスフィド) ジメチルー(テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなどの金属配位錯体を挙げることができる。

【0030】さらに、化学式(2)で表される化合物の具体例としては、エチレンビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(4-t-ブチルー2-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス(2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルシリルビス(4-t-ブチルー2-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、イソプロピリデン(インデニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス(インデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)

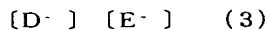
ル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス  
(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンル) ハフニウ  
ムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデンル)  
ハフニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス  
(インデンル) ハフニウムジクロリド、エチレンビス  
(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデンル) ハフニウ  
ムジクロリドなどが挙げられる。

【0031】さらに本発明においては、上記した触媒  
は、単独でも、または2種以上組合せて用いることもで  
きる。

【0032】本発明の触媒系を構成する助触媒 (B) 成  
分は、上記の成分 (A) 中の遷移金属と反応し、イオン  
性の錯体を形成するボレート化合物である。すなわち、

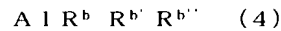
(B) 成分は上記の遷移金属錯体をカチオン性にしうる  
化合物であり、さらに生成したカチオン性の化合物に対  
して、むしろ弱く配位するか又は相互作用をするが、反  
応はせず、対アニオンを提供するボレート化合物であ  
る。具体的には、本発明において好適に使用可能なもの  
としては、活性プロトンを含むものとしてテトラキ  
スフェニルボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェ  
ニル) ボレートのアンモニウム塩、スルホニウム塩、ホ  
スホニウム塩などがあげられる。さらに活性プロトン  
を含むかつ、カルボニウムイオンなどのルイス酸を有  
するものとしては、トリフェニルカルベニウムテトラキ  
ス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどに代表され  
るイオン性化合物があげられる。

【0033】より具体的な例として、以下化学式 (3)  
に示されるようなイオン対を有するイオン性化合物と中  
性のルイス酸性の化合物をあげることができる。



化学式 (3) で表される  $[D^+]$  の具体例としては、活  
性プロトンを含むトリメチルアンモニウム、トリエ  
チルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブ  
チルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、  
N, N-ジエチルアニリニウム、N, N, 2, 4, 6-  
ペンタメチルアニリニウム、トリフェニルホスホニウ  
ム、トリ (o-トリル) ホスホニウム、トリ (p-トリル)  
ホスホニウム、トリ (メシチル) ホスホニウムなど  
の化合物、あるいは活性プロトンを含むしないトリフェ  
ニルカルベニウムイオン、トロピリウムイオンなどがあ  
げられる。さらに  $[E^-]$  の具体例としては、テトラフ  
ェニルボレート、テトラ (ペンタフルオロフェニル) ボ  
レート、テトラ (o-フルオロフェニル) ボレート、テ  
トラ (p-フルオロフェニル) ボレート、テトラ (m-  
フルオロフェニル) ボレート、テトラ (3, 5-ジフル  
オロフェニル) ボレート、テトラ (2, 5-ジフルオロ  
フェニル) ボレート、テトラ (2, 6-ジフルオロフェ  
ニル) ボレート、テトラ (o-トリル) ボレート、テ  
トラ (p-トリル) ボレート、テトラ (3, 5-ジメチル  
フェニル) ボレート、テトラ (2, 5-ジメチルフェニ  
ル) ボレート、テトラ (2, 5-ジメチルフェニ  
ル) ボレート、オクタデカボレート、ドデカボレート、  
1-カルバウンデカボレート、1-カルバドデカボレー  
トなどがあげられる。

【0034】さらに、本発明の触媒系を構成する助触媒  
(C) 成分は、 $R_2 AlO (Al (R) - O)_n AlR_2$  のような直鎖状又は  $(Al (R) - O)_{m/2}$  のような  
環状のメチルアルミノキサン (Rはメチル基、nは重合  
度0~40、好ましくは5~40) または少なくとも1  
個の分岐を有するアルキル基を含む有機アルミニウ  
ム化合物である。さらに有機アルミニウム化合物は、通  
常化学式 (4) で表される。



ここで  $R^b$ 、 $R^{b'}$ 、 $R^{b''}$  はそれぞれ同一でも異なっ  
てもよく、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アル  
コキシ基又は炭化水素基を表し、そのうちすくなくとも  
1つは分岐を有する炭化水素基であることが必要であ  
る。一般式 (4) で表される化合物の具体的な例として  
は、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピル  
アルミニウムクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロ  
リド、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアル  
ミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリ  
ド、トリ t-ブチルアルミニウム、ジ t-ブチルアルミ  
ニウムクロリド、t-ブチルアルミニウムジクロリドな  
どがあげられ、特にトリイソブチルアルミニウムが好ま  
しい。

【0035】本発明において、上記説明した触媒系の選  
択については、本明細書で開示される条件から実質的な  
変更を必要とはしないけれど、生成物たる共重合体の有  
する望ましい特性を得るためには、上記の触媒系の種類  
の組合せについては、容易に最適化し、選択可能であ  
る。例えば、生成物たる共重合体ゴムの望ましい特性に  
対して、当業者において公知の実験計画法等に基づい  
て、最適な触媒成分 (A)、および最適な助触媒

(B)、(C) の種類、および量比の選択により製造の  
最適条件を見出すことは容易である。

【0036】本発明で用いられる触媒系は、(A)、  
(B) 及び (C) を主成分とするものであり、これらの  
量比はもちろんその種類、および望ましい生成物の特性  
等に依存し限定されるものではないが、一般的には、

(A) 成分 : (B) 成分の比 (モル比) は、通常、1 :  
0.01~1 : 100であることが好ましく、さらに好ま  
しくは1 : 0.5~1 : 10の範囲であり、特に好ま  
しいのは1 : 1~1 : 5の範囲である。また、(C) 成  
分は、通常 (A) 成分1モルに対し、通常1~1000  
モル、好ましくは1~500、特に好ましいのは1~3  
00モル使用される。特にメチルアルミノキサンは高価  
であり、使用量は少ないほどコストの観点から好まし  
い。

【0037】上記の成分比はあくまで一般的なものであ  
り、当業者にとって、望ましい特性を有する共重合体ゴ

ムの最適な製造条件の選択は、例えば通常の実験計画法等に基づき決定することが可能である。

【0038】(重合反応)本発明にかかる望ましい特性を有する共重合体ゴムを製造するための重合方法としては特に制限されない。チーグラナッタ触媒系、またはカミンスキー触媒系によりエチレン、またはプロピレン等の重合条件を好ましく使用可能である。本発明に係る好ましい特性を有する共重合体を製造可能であれば、例えば、モノマーを溶媒とする塊状重合法、また適当な溶媒中での溶液重合法、さらに適当な不活性溶媒中での懸濁重合法、さらには、種々の圧力下での気相重合法などのいずれの方法を用いてもよい。さらにバッチ法でも、連続法でもよい。本発明に係る望ましい特性を有する共重合体の製造方法において本発明書で開示される構成を実質的な変更するものではないが、各重合法において必要な特有の制御条件については、本発明に係る触媒系の選択、さらには、必要ならば本発明に係る触媒系にさらに適当な支持剤等を付加すること、重合モノマーの濃度調節、攪拌条件、反応温度の調節、生成重合体の分離方法については通常の方法において最適化可能である。  
(「新ポリマー製造プロセス」佐伯康治、尾見信三著)

【0039】本発明の実施例では、溶液重合法による重合を開示しているけれども、本発明にかかる望ましい特性を有する共重合体を製造する方法は、それに限定されることはないのももちろんである。上記の種々の重合反応の制御条件の最適化は、もちろん溶液重合法での知見を利用することが可能である。従って溶液重合法による本発明の1つの最適な実施態様を以下に説明する。

#### 【0040】(溶液重合方法)

##### 触媒系の調整

本発明において触媒成分の接触の順番には特に制限はなく、使用する、重合条件、使用するモノマーの種類、または添加条件等により選択可能である。例えば、(A)成分と(B)成分を予め接触させてそのまま使用してもよいし、または(A)成分と(B)成分を接触させて得られる接触生成物を分離、洗浄して使用してもよいし、また重合系内で(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。さらに(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分、または(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。

【0041】各成分を接触させる方法としては、予め重合反応系外で接触調整させてもよく、重合反応系内で接触させてもよい。更に触媒成分はモノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に直接加えることもできる。さらに触媒成分は、必要に応じて、無機(例えばゼオライト系)あるいは有機の担体(例えばポリマービーズ)に担持して用いてもよい。触媒をあらかじめ調製する場合に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、特に制限はないが、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油

などの脂肪族炭化水素、またはシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、さらにベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、およびエチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、またはこれらの混合物などを使用することが可能である。また、調製温度は、通常、 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましく、圧力、調製時間は任意に設定することができる。

【0042】調製温度が低いときには長時間の調製時間が必要となるであろう。又、触媒成分が分解反応をおこしたり、過剰な温度下において反応させたとき、触媒活性が減少する。好ましくは触媒は重合反応条件温度で調製する。具体的には、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

【0043】重合溶媒として本発明においては特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、またはシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、さらにペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、またはクロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。さらにこれらの溶媒は単独でも、2種以上のものを組合せてもよい。また $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶解またはその一部として用いることも可能である。

【0044】重合温度は、本発明に係る望ましい特性を有する共重合体を最適に製造するため、当業者に公知の種々の方法、例えば実験計画法等により最適化可能である。一般的には、本発明においては、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $120^{\circ}\text{C}$ 未満が好ましく、さらに好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度である。重合反応温度があまりに低い場合においては、反応活性が低く實際上反応の進行が停止する。またあまりに高温にすると触媒系が分解等により失活し、望ましくない副反応が並行したり、また重合反応自体が停止する。従って、望ましい触媒活性を持続し、かつ実質的な重合反応速度を得るために、好適に反応温度が定まることになる。本発明に係る触媒系は特に温度による影響が大きく、生成物たる共重合物の分子構造、分離量等の調整のためには最も大きく影響する因子のひとつである。反応温度の最適化については、反応温度を変化させることにより、容易に望ましい温度幅を見出すことが可能である。

【0045】反応の進行をモニターするためには、種々の有機化学的分析方法が使用可能であり、部分的サンプリングにより各種スペクトルスコピー(IR、NMR等)により簡便にモニター可能となる。

#### 【0046】共重合体ゴム

重合反応生成物の反応溶液からの分離は、特に制限はなく、溶媒を蒸留により、除く方法、水蒸気を付加するこ



とで溶媒を除く方法、またはメタノール等の貧溶媒を加えることにより沈殿させる方法等が可能である。さらに分離、回収により重合溶液から回収した生成物を乾燥して固体状のランダム共重合体ゴムを得ることができる。

【0047】本発明に係る製造方法に基づき溶液重合方法で得られる共重合体ゴムは、一般的に以下の特性を有するものが製造可能である。すなわち、エチレン含量が30~90重量%であり、好ましくは32~88重量%、特に好ましくは35~85重量%の範囲のものである。またガラス転移温度( $T_g$ )は少なくとも-20℃以下であり、好ましくは少なくとも-30℃以下であること、特に好ましくは-40℃以下のものである。本発明に係る共重合体ゴムの1つの望ましい特性としての密度( $d$ )が0.840~0.900 g/cm<sup>3</sup>の範囲、好ましくは0.845~0.900 g/cm<sup>3</sup>の範囲であり、特に好ましくは0.850~0.898 g/cm<sup>3</sup>の範囲である。さらに本発明に係る共重合体ゴムの1つの望ましい特性として、共重合体ゴムがエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムである場合には、そのヨウ素価0.5~40の範囲であり、好ましくは1~30の範囲であり、特に好ましくは2~25の範囲のものである。

【0048】さらに、70℃キシレン中で測定したランダム共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ としては、通常、 $1.0 \text{ dl/g} < [\eta] < 8 \text{ dl/g}$ の範囲であり、好ましくは $1.0 \text{ dl/g} < [\eta] < 6 \text{ dl/g}$ であり、特に好ましくは $1.0 \text{ dl/g} < [\eta] < 5 \text{ dl/g}$ で表される範囲にある。

【0049】さらに共重合体ゴムの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量で表記すれば、重量平均分子量 $M_w$ が100,000~10,000,000が好ましく、さらに150,000~1,000,000であることが好ましく、特に200,000~1,000,000であることが好ましい。また数平均分子量 $M_n$ においては50,000~5,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは80,000~500,000の範囲のものである。さらに分子量分布( $M_w/M_n = A_w/A_n$ )は1.3~4.5であることが好ましく、さらに好ましくは1.3~3.8の範囲であり、特に好ましくは1.3~3.0の範囲である。

【0050】以上の特性パラメーターを有する本発明に係る製造方法により得られる共重合体ゴムは、ゴム材料特性としての一般的に使用されているEPM、またはEPDMの諸性質と実質的に同様のものが得られる。例えば(1)ムーニー粘度( $M_{1+10}$  120℃)は5以上のものであり、これは本明細書に記載される極限粘度 $[\eta]$ では1程度に対応する。さらに、(2)MFR(190℃)においては18以下の正数である。

【0051】さらには、本発明に係る製造方法において、上記に説明した好ましい特性のうち特に分子量の制御については重要であるが、本発明に係る製造方法においては、触媒系の選択、その成分比の最適化および重合温度の最適化により制御可能である。特に、触媒系の選択では、本発明の必須構成要件である成分(C)、メチルアルミノキサン、または少なくとも1個の分岐を有するアルキル基を含有する有機アルミニウム化合物、特にイソブチル基を有する有機アルミニウム化合物の選択の影響が大きい。

【0052】本発明に係る触媒系においては、上記の望ましい共重合体ゴムを製造する目的においては、分岐のない例えばトリエチルアルミニウムに比較して、メチルアルミノキサンや分岐のあるイソブチル基を有する有機アルミニウム(例えば、TIBA)の選択が特に好適な選択であるのは、該有機アルミニウム配位により、本発明に係る製造条件においての比較的温和な重合反応温度でも、触媒活性中心において、高い触媒活性を維持させ、かつ重合生成物の高分子化を促進するものと推定される。

#### 【0053】

##### 【実施例】

(共重合体ゴム特性の測定方法) 極限粘度 $[\eta]$ の測定は、70℃キシレン中でウベローデ粘度計を用いて行った。具体的には、以下の手順で行った。

【0054】サンプルは300mgを100mlのキシレンに溶解し、約3mg/mlの溶液を調製した。さらに当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを70℃(±0.1℃)の高温水槽中でウベローデ粘度計を用いて測定した。それぞれの濃度で各3回繰返し、得られた値を平均して求めた。

【0055】分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法(Waters社製、150-CALC/GPC装置)により行った。

【0056】溶出溶液はo-ジクロロベンゼン、測定温度は140℃使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン(東ソー社製、分子量68-8,400,000)を用いた。得られたポリスチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )、数平均分子量( $M_n$ )、さらにこれらの比( $M_w/M_n$ )を分子量分布とする。

【0057】測定サンプルは約5mgの共重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解し、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400 $\mu$ lをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。密度( $d$ )は水中置換法を用いて測定した。具体的には25×25×2mmにプレス成形したサンプルを自動比重計(東洋精機社製)を用いて23℃の密度をA/(A-B)X式より計算によって求めた(A:試料空气中重量、B:試料水中

重量、X：水温補正係数）ガラス転位温度 $T_g$ はセイコー電子工業社製DSC200装置により測定した。

【0058】各々のサンプルは約10mgをアルミ製サンプルセルにセットし、温度 $-150^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ へ $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温を行い測定した。

【0059】得られた共重合体ゴムのプロピレン含量は、赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）により、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体（50：50）を標準品として用いて測定した。測定サンプルは、ホットプレス機を用いて約0.1mmのフィルムとして測定した。

【0060】測定は文献値（赤外吸収スペクトルによるポリエチレンのキャラクタリゼーション 高山、宇佐美 等著 又はDie Makromolekulare Chemie, 177, 461 (1976) Mc R a e, M. A., Madams, W. F. 等著）に順じ $1155\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク（メチル分岐）をマーカーとして3回測定した値の平均値とした。

【0061】同様にEPDMのヨウ素価はポリ5-エチリデン-2-ノルボルネンを標準品として用い、赤外スペクトルにより測定し、 $1688\text{ cm}^{-1}$ （ENB二重結合）の吸収ピークをマーカーとした値とした。

【0062】触媒活性は、実施例1に記載の反応条件に基づき30分間の重合時間経過後に生成した共重合体ゴムの重量（g）を、使用した触媒（成分（A））のミリモル数で割り、さらに1時間当たりの量に換算した $\text{P-g}/\text{cat-mmol}\cdot\text{h}$ で表した。

【0063】実施例1  
攪拌器、温度計、滴下ロート、還流冷却器を設けた容量21のセパラブルフラスコ反応器を減圧して後窒素ガスを導入し、内部を窒素ガス置換した。このフラスコに乾燥したn-ヘキサン1Lを重合溶媒として導入した。ここにエチレン、プロピレン混合ガス（流量、エチレン：プロピレン=8：2NL/min）を常圧にて連続フィードし、恒温水槽を用いて溶媒の温度を $30^{\circ}\text{C}$ とした。

【0064】次いで、トリイソブチルアルミニウム（以下TIBAと略記、1.175mmol）を重合溶媒へ添加した。

【0065】（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド（特開平3-163088に記載の方法に従い合成、0.0047mmol）重合溶媒中に添加し、続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）をトルエン10mlに溶解した溶液を添加し、30分攪拌することにより、重合反応を行った。その後、反応混合物から溶媒をロータリーエバポレーターで除くことにより、16gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0066】実施例2

実施例1においてTIBAの代わりに重合度7以上のトルエン溶液メチルアルミノキサン（東ソー、アクゾ社製2mol/lトルエン溶液、以後MAOと略記）1.175mmolを用いた以外は、実施例1と同様の条件で行い、11gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0067】実施例3

実施例1において使用したトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの代わりに、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）を用いた以外は、実施例1と同様の条件で行い、69gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0068】比較例1

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド（0.0052mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.026mmol）を用い、さらに実施例1において使用したTIBAの代わりにトリエチルアルミニウム（以後TEAと略記、1.300mmol）を用いた以外は、実施例1と同様の条件（ただし重合時間は1時間）で実施し、7.6gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

#### 【0069】実施例4

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、TIBA（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、4.3gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表1に示されている。

#### 【0070】比較例2

実施例1において（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルー $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド0.0047mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.0236mmol、TEA1.175mmolを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い1時間重合させた。その結果、5.3gのエチレン・プロピレン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

## 【0071】実施例5

実施例1において5-エチリデン-2-ノルボルネン（以後ENBと略記、8mmol）をさらに、触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、5.3gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

## 【0072】実施例6

実施例1においてENB（8mmol）をさらに、触媒添加前に添加し、かつTIBAの代わりにMAO（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、2.0gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

## 【0073】比較例3

実施例1においてENB（8mmol）をさらに、触媒添加前に添加し、かつTIBAの代わりにTEA（1.175mmol）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、1.8gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

## 【0074】実施例7

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、TIBA（1.175mmol）を用い、さらにENB（8mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、1.1gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

## 【0075】実施例8

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、MAO（1.175mmol）を用い、さらにENB（4mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、2.1gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

ルオロフェニル）ボレート（0.0236mmol）、MAO（1.175mmol）を用い、さらにENB（4mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、2.1gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表2に示されている。

## 【0076】比較例4

実施例1において使用した（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリドの代わりにエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリド（0.0047mmol）、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0.022mmol）、TEA（1.100mmol）を用い、さらにENB（4mmol）を触媒添加前に添加した以外は、実施例1と同様に行い、0.2gのエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムが得られた。得られた共重合体ゴムの特性は表3に示されている。

【0077】結果から次のことがわかる。触媒（A）成分として（1）式の構造の触媒を使った実施例1と比較例1によって明確に示されている。TIBAを使用することによってTEAを使用した時よりも触媒活性は上昇している。又、得られたエチレン・プロピレン共重合体ゴムはTEAを使用した時よりも極限粘度は高く、数平均分子量は約10倍高い値を示してゐる。

【0078】更に、実施例5と比較例3からもTIBAを使用することによりTEAを使用した時よりも触媒活性は数10倍高く、得られたエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムはTEAを使用した時よりも極限粘度は高く、数平均分子量は約10倍高い値を示してゐる。

【0079】触媒（A）成分として（2）式の構造の触媒を使った実施例3と比較例2、実施例7と比較例4についても同様の結果が得られている。

【0080】更に、メチルアルミノキサランを使用した時もTIBAを使用した時と同様な効果が得られている。（実施例1と2、実施例5と6、実施例7と8）

## 【0081】

## 【表1】

	実		施	
	1	2	3	4
収量 g	16	11	69	4.3
触媒活性 $\times 10^3$	6.8	4.7	29.4	1.8
P-g/cat $\cdot$ mmol $\cdot$ h				
P wt%	60	65	62	22
ヨウ素価				
$[\eta]$ dl/g	1.82	2.11	2.18	1.43
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.857	0.860	0.853	0.889
Tg °C	-58	-53	-56	-52

Mn	134890	164820	166050	89790
Mw	358750	389910	487490	266090
Mw/Mn	2.6	2.3	2.9	2.9

【0082】

【表2】

	実		施	例
	5	6	7	8
収量 g	53	20	1.1	2.1
触媒活性 $\times 10^3$	22.5	8.5	0.5	0.9
P-g/cat-mmol $\cdot$ h				
P wt%	65	62	31	32
ヨウ素価	5.5	9.2	11.6	8.4
$[\eta]$ dl/g	2.65	3.48	1.82	1.99
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.858	0.867	0.840	0.897
Tg $^{\circ}$ C	-52	-55	-56	-57
Mn	195160	188190	151700	162770
Mw	622790	682650	403030	367360
Mw/Mn	3.1	3.6	2.7	2.3

【0083】

【表3】

	比		較	例
	1	2	3	4
収量 g	7.6	5.3	1.8	0.2
触媒活性 $\times 10^3$	1.5	1.1	0.8	0.07
P-g/cat-mmol $\cdot$ h				
P wt%	62	32	63	21
ヨウ素価			8.5	9.3
$[\eta]$ dl/g	0.38	0.69	0.35	0.64
Tg $^{\circ}$ C	-56	-58	-56	-50
Mn	11890	38540	16400	43050
Mw	24190	71340	31980	79950
Mw/Mn	2.0	1.8	1.9	1.8

【0084】

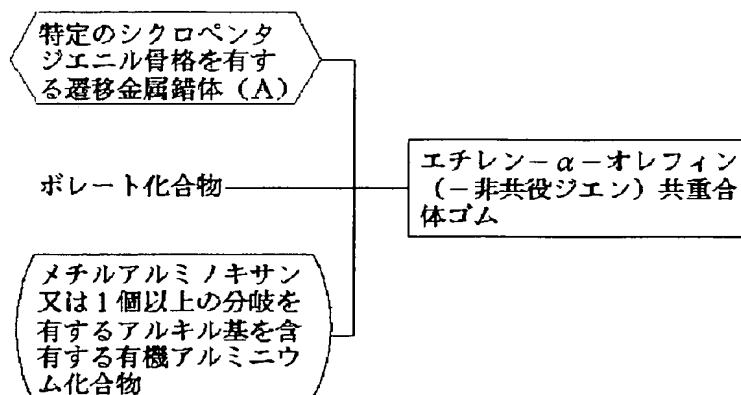
【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、触媒成分(A)，(B)，(C)を含む触媒系の存在下、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840~0.900g/cm<sup>3</sup>等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製造方法、および、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、及び非共

役ジエンを重合させて、エチレン含量30-90重量%、密度(d)が0.840~0.900g/cm<sup>3</sup>、ヨウ素価が0.5-40等の諸特性を有する共重合体ゴムを製造可能とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 古澤 敦子  
千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工  
業株式会社内